UEBER DIE

EINWIRKUNG DES BROMS

AUF

HYDROZIMMTSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

AN DER

UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

VON

CARL POLSTORFF

AUS KIRCHDORF.

GÖTTINGEN,

DRUCK DER UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON E. A. HUTH.

1874.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0054

Von hohem Interesse für die Begründung der jetzt über die Constitution der organischen Verbindungen herrschenden Ansichten ist die Untersuchung der sogenannten isomeren Verbindungen. Führen wir in die Kohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge für Wasserstoff-Atome andere Elemente oder Gruppen ein, so entstehen isomere Verbindungen dadurch, dass diese Vertretung an verschiedenen Stellen der Verbindung stattfinden kann und wir also mehrere Producte erhalten können, welche bei gleicher Zusammensetzung und gleicher Moleculargrösse sich nur durch die gegenseitige Stellung der sie bildenden Atome unterscheiden. Besonders die grosse Gruppe der sogenannten aromatischen Verbindungen bietet durch die zahlreichen Fälle von Isomerien, welche bei den Substitutionen stattfinden können, in dieser Beziehung dem Chemiker ein weites Feld für seine Thätigkeit.

Unter den Isomerien der meisten Verbindungen der aromatischen Reihe müssen wir von vornherein zwei Arten unterscheiden. Bei allen Verbindungen nämlich, welche sich vom Benzol in der Weise ableiten, dass Kohlenwasserstoffe der Fettsäure-Reihen für Wasserstoff-Atome in das Benzol eingetreten sind, kann Substitution stattfinden, einerseits in diesen Kohlenwasserstoffen der Fettsäure-Reihen, den sogenannten Seitenketten, andererseits im Benzolkerne selbst. Führen wir z. B. in das Methyl-Benzol, das Toluol $C^6H^5CH^3$, einen negativen Grundstoff — etwa Chlor — ein, so kann dieses entweder in die Methylgruppe oder in

den Benzolrest eintreten, wir müssen also die beiden isomeren Verbindungen $C^6H^5CH^2Cl$ und $C^6H^4ClCH^3$ voraussehen können.

Hiermit ist aber die Reihe der möglichen Isomerien noch nicht geschlossen, vielmehr können in beiden Gruppen weitere Isomerien entstehen, je nach der Stelle, an welcher die Substitution innerhalb dieser Gruppe stattfindet. Bei dem angeführten Beispiel muss es allerdings gleichgültig sein, welches Wasserstoff-Atom der Methylgruppe vertreten wird, da wir die Stellung der Wasserstoff-Atome in dieser Gruppe für eine gleichartige halten müssen. Etwas Anderes ist es, wenn Substitutionen in dem Benzolreste stattfinden, denn hier müssen wir, je nach der näheren oder entfernteren Stellung, welche der eingeführte Grundstoff oder die eingeführte Gruppe der Seitenkette gegenüber einnimmt, zu isomeren Verbindungen von verschiedenen Eigenschaften gelangen. Bei der Vorstellung, die wir uns von der Constitution des Benzols machen', müssen, wenn eine Seitenkette vorhanden, bei Substitution eines Wasserstoff-Atomes drei isomere Verbindungen entstehen können.

Derselbe Fall tritt ein, wenn die Seitenkette eine verlängerte ist, also mehrere aneinanderhängende Kohlenstoff-Atome enthält. Auch hier werden die Eigenschaften der entstandenen Verbindungen davon abhängig sein, an welchem Kohlenstoff-Atome die Substitution erfolgt; es sind hier eben alle Isomerien der Fettsäure-Reihen überhaupt möglich.

Von besonderer Wichtigkeit muss es nun erscheinen, festzustellen, nach welchen Gesetzen die Substitutionen in dem Benzolreste stattfinden, und hier drängen sich besonders zwei Fragen auf: Erstens, ob alle Grundstoffe und Gruppen von entschieden gleichartiger Beschaffenheit, also ausgesprochen chemisch negativer oder chemisch positiver Natur, den Seitenketten gegenüber stets gleichartige Stellung nehmen und zweitens, in wie weit die chemische Natur der

Seitenketten, ob diese also negativer oder positiver Natur, einfache Gruppen oder verlängerte Ketten sind, auf die Stellung von Einfluss ist.

Wenn nun auch die Arbeiten über die hier in Frage kommenden Verbindungen noch lange nicht erschöpft sind, so geht doch aus den bislang vorliegenden Untersuchungen hervor, dass sich erstens bei Einführung gleichartiger Elemente und Gruppen in allen gut untersuchten Fällen ein gleiches Verhalten der gleichartigen Grundstoffe und Gruppen findet, zweitens aber andererseits die Natur der Seitenketten stets von grossem Einfluss auf die Stellung der eingeführten Elemente ist.

So finden wir, dass sich Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure gegen Toluol ganz gleich verhalten, dass sich nämlich immer Ortho- 1:2 und Paraverbindungen 1:4 bilden, wie aus den Arbeiten von Hübner und Majert über Chlortoluole, Berl. Berichte 1872 p. 809, Hübner und Wallach über Bromtoluole, Zeitschr. f Ch. 1869 p. 138 u. 499, Beilstein und Kuhlberg über Nitrotoluole, Ann. d. Ch. 155 p. 1, und A. Wolkow über Sulfotoluole, Zeitschr. f. Chem. 1871 p. 321, hervorgeht.

Ueber die Wirkung der genannten Körper auf Aethylbenzol, Propylbenzol und weitere kohlenstoffreichere Fettkohlenwasserstoffe liegen zu wenig Arbeiten vor, um bestimmte Schlüsse ziehen zu können, bislang erscheint die Wirkung dieser Agentien auf aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer Seitenkette daher als eine gleichartige. Dies Verhalten ist leicht erklärlich, da diese Kohlenwasserstoffe stets gleiche chemische Natur behalten.

Anders verhält sich ihre Wirkung, wenn wir die positive Methylgruppe des Toluols in die negative Carboxylgruppe überführen, d. h. wenn wir sie auf Benzoesäure einwirken lassen. Hier kommen wir zu Metaverbindungen (1:3), gleichzeitig scheint es, als fände man aber auch einen Unterschied in der Wirkung des Chlors und Broms

einerseits und der Salpetersäure und Schwefelsäure andererseits. Denn, während bei Einwirkung von Chlor auf Benzoesäure nach Beilstein und Schlun, Zeitschr. f. Chem. 1865 p. 141, nur Metachlorbenzoesäure, bei Behandlung der Benzoesäure mit Brom nach Hübner und Petermann, Ann. d. Chem. u. P. 149 p. 139, nur Metabrombenzoesäure auftritt, so entstehen bei Einwirkung von Salpetersäure nach Peter Griess, Journ. f. pr. Chem. 1873 Bd. 7 p. 385, Meta- und ganz geringe Mengen von Orthonitrobenzoesäuren und die Schwefelsäure endlich bewirkt nach Remsen, Zeitschr. f. Chem. 7 p. 81 und ebendas. p. 199 u. 289, die Bildung von Metasulfobenzoesäure, neben geringeren Mengen der Paraverbindung.

Hiernach müssten wir annehmen, dass die negative Natur der Seitenkette einen wesentlichen Einfluss auf die Stellung der substituirten Elemente und Gruppen ausübt; wenn es nicht wahrscheinlicher ist, dass die Orthosäure von Griess einer geringen Beimengung der Benzoesäure (z. B. an Zimmtsäure) zuzuschreiben ist. Dagegen zeigen die Versuche von Remsen deutlich, dass auch sogen. Parasulfobenzoesäure aus Benzoesäure und Schwefelsäure entsteht; es ist aber noch nicht untersucht worden, ob nicht neben der Chlor-, Brom- und Nitrobenzoesäure auch geringe Mengen einer Parachlor-, brom-, nitrobenzoesäure entstehen. In welcher Art aber eine verlängerte theilweise negative Seitenkette wirkt, lässt sich auch[1]) noch nicht mit Sicherheit sagen, doch scheinen sich in diesem Falle besonders Paraverbindungen zu bilden, daneben aber auch in geringerer Menge theils Ortho-, theils Metaverbindungen aufzutreten.

Es erhielten nämlich Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 163 p. 125, beim Nitriren der Zimmtsäure Para- und Orthonitrozimmtsäuren, beim Nitriren der Hydrozimmtsäure

[1]) Bei Einwirkung negativer Grundstoffe oder Gruppen.

Para- und Orthonitrohydrozimmtsäuren. Ebenfalls bildet Alphatoluylsäure nach Radziszewsky zwei Nitrosäuren, die in die Para- und die Orthoreihe gehören (Berl. Ber. 1870 p. 648). Rudnew dagegen, Dissertation Göttingen 1873, erhielt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zimmtsäure zwei Sulfosäuren, die der Para- und der Metareihe angehören. Para- und Metaverbindungen erhielt Radziszewsky, Berl. Ber. 1870 p. 648, ebenfalls beim Bromiren der Alphatoluylsäure.

Andere hierher gehörende Chlor- und Bromverbindungen sind wenig bekannt, es schien mir daher von Interesse, die Wirkung des Broms auf Monocarboxylsäuren mit noch mehr verlängerter Seitenkette zu untersuchen.

Ich versuchte nun zuerst Bromzimmtsäuren darzustellen, d. h. ich wollte versuchen, für welche Wasserstoff-Atome das Brom in ein Benzol eintreten würde, das für ein Wasserstoffatom einen dichtergebundenen carboxylirten Kohlenwasserstoff enthielt, hier das Aethylencarboxyl, gelangte aber nicht zu dem gewünschten Resultate. Die Doppelbindung in der Seitenkette der Zimmtsäure wird durch Brom so leicht aufgeschlossen, dass sich das Brom stets dort anlagert und es mir nicht gelingen wollte, dasselbe in den Benzoekern einzuführen. Sowohl bei Einwirkung des Broms auf trockene Zimmtsäure, als auch wenn ich dieselbe in Eisessig oder Chloroform gelöst mit Brom behandelte, oder schliesslich beim Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von zimmtsauren Salzen, erhielt ich stets das Additionsprodukt.

Es blieb mir daher nichts anderes übrig, als in der von Schmitt, Ann. d. Ch. 127 p. 319, beschriebenen Weise dies Additionsprodukt, die Phenylbibrompropionsäure, darzustellen und dann die weitere Bromirung dieser Säure zu versuchen. Aber auch dieses glückte nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkte das Brom weder auf die trockene Säure, noch auf die in Eisessig oder Chloroform gelöste

ein, ebensowenig bei mässiger Erhöhung der Temperatur. Wurde in zugeschmolzenen Röhren stärker erhitzt, so trat schon bei 100 bis 110° C. vollständige Zersetzung ein. Die starke Anhäufung negativer Körper in der Seitenkette scheint daher der weiteren Einführung des Broms einen bedeutenden Widerstand entgegen zu setzen.

Nachdem alle Versuche, Brom in den Benzolkern der Zimmtsäure einzuführen, gescheitert waren, setzte ich meine Untersuchungen mit der Hydrozimmtsäure fort und bei dieser gelang es leicht, durch direkte Einwirkung von Brom auf die trockene Säure in der Kälte, Substitution in dem Benzolkerne zu erzielen. Wie aus dem weiteren Verlauf der Arbeit hervorgehen wird, erhielt ich nur eine Bromhydrozimmtsäure und diese gehört der Parareihe an.

Im Laufe meiner Untersuchung habe ich eine grössere Menge flüssigen Storax verarbeitet, sei es mir gestattet, über das zur Reinigung der rohen Zimmtsäure angewandte Verfahren einige Andeutungen zu machen.

Nach dem, schon von Simon, Ann. d. Ch. 31 p. 266, angegebenen Verfahren gewinnt man die Zimmtsäure aus dem Storax dadurch, dass man den Storax anfangs mit kohlensaurem Natron kocht, um die freie Zimmtsäure zu binden und dann den Rückstand zur Zersetzung des Styracins anhaltend mit Natronlauge erhitzt, das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ersetzend. Durch Zersetzung beider erhaltener Lösungen mit Salzsäure scheidet man dann die rohe Säure ab. Nach dem älteren Verfahren soll diese rohe Säure dann in kohlensaurem Alkali gelöst, die Lösung von Neuem mit Salzsäure gefällt und dieses so oft wiederholt werden, bis die Zimmtsäure rein ist. Dies Verfahren ist sehr langwierig und durch das häufige Auflösen und Ausfällen der Säure von grossen Verlusten begleitet.

Beilstein und Kuhlberg, Ann. d. Chem. 163 p. 123, schlugen dann vor, die rohe Säure durch einmaliges Auflösen in kohlensaurem Ammon und Fällen mit Salzsäure

von einem Theil des Harzes zu befreien, die abgeschiedene Säure aber nach dem Trocknen aus einer Retorte zu destilliren. Abgesehen nun davon, dass die Destillation der Zimmtsäure nicht ohne Verluste auszuführen ist, so enthält die destillirte Säure ein, wahrscheinlich durch theilweise Zersetzung der Zimmtsäure entstandenes Oel, von dem sie durch Pressen zwischen Fliesspapier nicht völlig zu befreien ist. Man ist also genöthigt, dieselbe nochmals aus Alcohol oder Wasser umzukrystallisiren.

Rudnew, Dissertation Göttingen 1873, empfahl später, die rohe Säure durch Umkrystallisiren aus Petroleum-Aether zu reinigen. Auf diese Weise bekam ich die Säure aber nie in guten Krystallen, sondern stets als Krystallbrei, der sich von der Mutterlauge nur mit grossem Verlust trennen liess.

Sehr gute Ausbeute bekam ich nach folgendem Verfahren. Die rohen, durch Auskochen des Storax mit kohlensaurem Natrium und Natronlauge erhaltenen Laugen wurden in einer Porzellanschale zum Sieden erhitzt, dann Salzsäure in geringem Ueberschuss zugefügt und die Flüssigkeit einige Minuten im Sieden erhalten. Das Storaxharz ist in saurem Wasser fast ganz unlöslich, die Zimmtsäure dagegen löst sich in kochendem Wasser ziemlich leicht und wird beim Erkalten vollständig wieder abgeschieden. Um die schwach gelblich gefärbte Lösung der Zimmtsäure von dem ausgeschiedenen bräunlich-schwarzen Harze zu trennen, rührt man in einem Theil der heissen Flüssigkeit Fliesspapier, das man in heissem Wasser aufgeweicht und durch Reiben zu einer homogenen Masse vertheilt hat, an und giesst diese Masse zuerst auf einen Spitzbeutel. Durch das aufgeweichte Papier werden die Poren der Leinewand bedeckt und wenn man jetzt die ganze Lösung vorsichtig nachgiesst, erhält man eine vollständig klare Flüssigkeit. Man kann auf diese einfache Weise grosse Mengen von Flüssigkeit in wenigen Minuten vollständig klar filtriren.

Aus dieser Lösung scheidet sich die Zimmtsäure beim Erkalten fast farblos ab. Man sammelt sie zweckmässig auf einem Filter, wenn die Flüssigkeit auf 30–40° C. abgekühlt ist; wartet man bis zur vollständigen Abkühlung, so scheidet sich etwas Harz mit aus und die Säure erscheint gelblich gefärbt. Die Spuren von Zimmtsäure, welche bei der angegebenen Temperatur noch in Lösung bleiben, sind so unbedeutend, dass man sie vollständig unberücksichtigt lassen kann.

Die auf dem Spitzbeutel zurückbleibenden Harzmassen enthalten noch etwas Zimmtsäure, man zieht sie deshalb mit heissem Wasser unter Zusatz von etwas Ammon aus und scheidet aus der Lösung in der angegebenen Weise die Zimmtsäure ab.

Die sämmtliche abgeschiedene Zimmtsäure presst man aus, trocknet sie und krystallisirt aus Alcohol um. Schon bei einmaligem Krystallisiren aus Alcohol erhielt ich sie meistens in prachtvollen, blendend weissen Krystallen, deren Reinheit sich aus dem constanten Schmelzpunkte, 133° C., ergab. Ich erhielt auf diese Weise aus 5 Pfund Storax 520 Gramm, aus 5 Pfund einer anderen Sorte 560 Gramm der völlig reinen Säure, im Durchschnitt also 21,6%.

Die Ueberführung der Zimmtsäure in Hydrozimmtsäure gelingt leicht in der von Erlenmeyer, Ann. d. Chem. 137 p. 327, ausführlich beschriebenen Weise. Die Hydrozimmtsäure bildet ungemein leicht Aether und lässt sich deshalb durch Krystallisation aus Alcohol nicht reinigen. Erlenmeyer schlug daher vor, sie durch Destillation zu reinigen. Hierbei hat man aber, wenn man nicht mit luftverdünntem Raume arbeiten kann, durch theilweise Zersetzung ziemlich bedeutende Verluste. Sehr schön lässt sie sich nun reinigen durch Umkrystallisiren aus Petroleum-Aether. Hierin ist die Säure in der Wärme leicht, in der Kälte sehr schwer löslich und beim Erkalten einer heissen, nicht zu concentrirten Lösung scheidet sie sich in pracht-

vollen, oft zolllangen Krystallen aus, deren Schmelzpunkt constant 46° C. ist.

Vor einigen Jahren schon prüfte Glaser im Verlauf seiner „Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure", Ann. d. Chem. 143 p. 325, 147 p. 78, 154 p. 137, das Verhalten der Hydrozimmtsäure gegen Brom und fand dabei, dass die Einwirkung des Broms auf diese Säure je nach der Temperatur eine verschiedene sein könne.

Glaser hoffte, dass das Brom bei erhöhter Temperatur in die Seitenkette eintreten würde und liess deshalb Bromdampf auf Hydrozimmtsäure, die in einem Oelbade auf 160° C. erhitzt wurde, einwirken. Das Resultat war aber nicht das gewünschte, sondern es trat Regeneration von Zimmtsäure ein. Glaser nimmt zur Erklärung dieses Vorganges an, dass anfangs wirklich Substitution in der Seitenkette stattfinde, die entstandene gebromte Säure sich aber sofort in Bromwasserstoff und Zimmtsäure spalte, da eine von ihm durch Einwirkung rauchender Bromwasserstoffsäure auf Phenylmilchsäure dargestellte monogebromte Hydrozimmtsäure, die Phenylbrompropionsäure, Ann. d. Ch. 147 p. 96, welche also unzweifelhaft das Brom in der Seitenkette enthält, beim Erhitzen schon bei 130° C. anfängt, sich in Bromwasserstoff und Zimmtsäure zu zersetzen.

Glaser liess dann 1 Mol. Brom auf 1 Mol. trockene Hydrozimmtsäure einwirken und erhielt nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Rohproductes aus verdünntem Alcohol eine monogebromte Hydrozimmtsäure, welche bei 136° C. schmolz und im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirt werden konnte. Durch Einwirkung eines zweiten Mol. Brom erhielt Glaser eine bigebromte Säure, welche mit der schon oben erwähnten Phenylbibrompropionsäure isomer aber nicht identisch war. Glaser zog hieraus den Schluss, dass durch Einwirkung von Brom auf Hydrozimmtsäure bei gewöhnlicher Temperatur zuerst Substitution in der Benzol-

gruppe stattfinde, verliess diese Arbeiten aber später, ohne den Beweis für seine Annahme geliefert zu haben.

Glaser hatte ausserdem die rohe Säure nur durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist gereinigt, es war daher leicht möglich, dass in den Mutterlaugen eine leicht lösliche isomere Verbindung zurückgeblieben und deshalb übersehen sei.

Meine Untersuchung hat nun ergeben, dass bei Einwirkung von Brom auf Hydrozimmtsäure allerdings, wie Glaser vermuthete, Substitution im Benzolkerne stattfindet und dass sich hierbei nur eine Säure, welche der Parareihe angehört, bildet.

Parabromhydrozimmtsäure.

$C^6H^4BrCH^2CH^2COOH$. Schmelzp. 136° C.

Man erhält die Parabromhydrozimmtsäure, wenn man zu, in einem Kolben befindlicher, trockener Hydrozimmtsäure Brom tropfenweise zufliessen lässt. Selbstverständlich muss man auf ein Molecül der Säure ein Mol. Brom anwenden. Man unterstützt die Reaction durch häufiges Schütteln, lässt, nachdem alles Brom zugefügt, einige Stunden an einem ca. 40—50° C. warmen Orte stehen und erwärmt dann vorsichtig im Wasserbade, um die Bromwasserstoffsäure zu entfernen. Dann wäscht man den entstandenen Krystallkuchen mit Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure, um die geringe Menge nicht absorbirten Broms zu entfernen und reinigt dann nach Glaser durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus gleichen Theilen Alcohol und Wasser.

Hierbei hat man aber grosse Verluste, da die rohe Säure, selbst in dem verdünnten Weingeist, theilweise in ihren Aethyläther übergeht. Dadurch wird die Lösung dann aber so ölartig, dass man sie von dem abgeschiedenen

Krystallbrei nicht durch Abtropfenlassen trennen kann, sondern durch Pressen zwischen Fliesspapier entfernen muss. Man muss also einen Theil der Mutterlauge verloren geben und dadurch liegt dann die Gefahr nahe, in dieser Mutterlauge eine zweite isomere Säure zu übersehen.

Ich führte deshalb die rohe Säure durch Kochen mit kohlensaurem Kalk in das gutkrystallisirende Kalksalz über, wobei zugleich die geringen, aber störenden Mengen eines starkriechenden Oeles, wahrscheinlich Bromstyrol, das sich beim Bromiren stets bildet, entfernt wurden.

Das Kalksalz schied sich aus der rohen Lauge zuerst in nicht besonders ausgebildeten Krystallen aus, durch nochmaliges Umkrystallisiren wurde es aber in reiner characteristischer Form erhalten. Aus den Mutterlaugen bekam ich stets noch kleine Mengen eines in anderer Weise krystallisirten Kalksalzes, so dass ich anfangs glaubte, es liege noch eine isomere Säure vor, bei öfterem Umkrystallisiren wurde aber auch aus dieser noch reine Parasäure gewonnen und die verschiedene Krystallform war nur durch Spuren noch anhaftender, nicht bromirter, Hydrozimmtsäure bewirkt. Aus dem Kalksalz wurde durch Salzsäure die Säure abgeschieden und beim Umkrystallisiren aus Alcohol in ziemlich grossen platten Nadeln erhalten.

Die reine Säure ist leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol und krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten in Nadeln oder Prismen. Am leichtesten lässt sie sich umkrystallisiren aus Chloroform, aus dem sie sich in schönen perlmutterglänzenden Blättchen abscheidet. In heissem Wasser ist die Säure etwas löslich, beim Erkalten scheidet sie sich in dünnen glänzenden Krystallblättchen aus, die, wenn man grössere Mengen aus Wasser krystallisirt, häufig die Länge eines Zolles haben. Mit den Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig.

Die Parabromhydrozimmtsäure schmilzt bei 136° C.; nach Glaser liegt ihr Siedepunkt bei ca. 30^{mm} Druck bei

250° C. Im luftverdünnten Raume ist sie unzersetzt destillirbar.

Ihre Analyse ergab die folgenden Zahlen.

1) 0,5285 Gramm der über Schwefelsäure getrockneten Säure gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,923 Grm. Kohlensäure, entsprechend 47,62 % Kohlenstoff und 0,2133 Grm. Wasser, entsprechend 4,48 % Wasserstoff.

2) 0,4192 Grm. gaben in gleicher Weise 0,729 Grm. Kohlensäure, entsprechend 47,42 % Kohlenstoff und 0,1664 Grm. Wasser, entsprechend 4,41 % Wasserstoff.

3) 0,342 Grm. gaben beim Glühen mit Aetzkalk, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit salpetersaurem Silber 0,2758 Grm. Bromsilber, entsprechend 34,33 % Brom.

4) 0,4882 Grm. gaben in derselben Weise 0,394 Grm. Bromsilber, entsprechend 34,34 % Brom.

	berechnet		gefunden			
			1.	2.	3.	4.
C^9	108	47,16	47,62	47,42	—	—
H^9	9	3,93	4,48	4,41	—	—
Br	80	34,93	—	—	34,33	34,34
O^2	32	13,97	—	—	—	—
	229					

Von den Salzen wurden dargestellt das Baryum-, Strontium-, Calcium-, Magnesium-, Cadmium-, Ammonium- und Silbersalz, sowie der Aethyläther.

Glaser stellte von diesen Salzen bereits das Baryum- und Silbersalz dar.

Parabromhydrozimmtsaures Baryum.

$(C^6H^4BrCH^2CH^2CH^2COO)^2Ba + H^2O$.

Man erhält es durch Auflösen der freien Säure in Barytwasser, Fällen des Ueberschusses der Base durch

Kohlensäure und Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit über Schwefelsäure.

Es krystallisirt so in, zu kleinen Wärzchen vereinigten, mikroskopischen Prismen.

Glaser untersuchte nur das bei 100° C. getrocknete Salz und übersah deshalb das Krystallwasser.

Wasserbestimmung.

0,1728 Gramm des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° C. 0,0053 Grm. Wasser.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2Ba$	593		
H^2O	18	2,94 %	3,05 %
	611		

Baryumbestimmung.

0,1675 Gramm des wasserfreien Salzes gaben durch Zersetzen mit Schwefelsäure und nachheriges Glühen im Tiegel 0,0652 Grm. schwefelsaures Baryum.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2$	456		
Ba	137	23,10 %	23,10 %
	593.		

Löslichkeit in Wasser.

3,141 Gramm einer bei 15,0° C. gesättigten Lösung hinterliessen beim Verdunsten über Schwefelsäure 0,0855 Gramm des krystallisirten Salzes.

1 Theil des krystallisirten Salzes erfordert somit 36,8 Theile Wasser von 15° C. zur Lösung. In heissem Wasser ist es leichter löslich.

Parabromhydrozimmtsaures Silber.
$C^6H^4BrCH^2CH^2COOAg$.

Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten mit den Angaben Glasers überein. Man erhält es durch Umsetzung des Natriumsalzes mit salpetersaurem Silber als weissen käsigen Niederschlag, der in der Flüssigkeit, in der er entstanden, zwar dichter wird, aber keine krystallinische Form annimmt. In kochendem Wasser ist es etwas löslich und scheidet sich beim Erkalten in amorphen Flocken wieder aus.

Silber- und Brombestimmung.

0,645 Gramm des getrockneten Salzes gaben beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure im zugeschmolzenen Glasrohr auf 160° C. 0,3585 Gramm Bromsilber, entsprechend 31,93 % Silber und 23,64 % Brom.

		berechnet	gefunden
C^9	108	32,14	—
H^8	8	2,38	—
Br	80	23,81	23,64 %
O^2	32	9,53	—
Ag	108	32,14	31,93 %
	336.		

Parabromhydrozimmtsaures Strontium.
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2Sr + H^2O$.

Das Strontiumsalz wurde erhalten durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Strontium und langsamem Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure.

Es krystallisirt so in flachen Prismen, die scheinbar dem monoklinen System angehören.

Wasserbestimmung.

0,319 Gramm des lufttrockenen Salzes verloren bei 120° C. 0,010 Gramm Wasser.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2Sr$	543,5		
H^2O	18,0	3,22 %	3,14 %
	561,5.		

Strontiumbestimmung.

0,309 Grm. des wasserfreien Salzes gaben beim Zersetzen mit Schwefelsäure und nachherigen Glühen im Tiegel 0,1035 Grm. schwefelsaures Strontium.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2$	456		
Sr	87,5	16,09 %	15,97 %
	543,5.		

Löslichkeit in Wasser.

3,549 Grm. einer bei 15° C. gesättigten Lösung hinterliessen beim Verdunsten über Schwefelsäure 0,0645 Grm. krystallisirtes Salz.

1 Theil des krystallisirten Salzes ist somit löslich in 55 Theilen Wasser von 15° C.; durch Wärme wird die Löslichkeit bedeutend vermehrt.

Parabromhydrozimmtsaures Calcium.

$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2\,Ca + H^2O.$

Das Calciumsalz wurde ebenfalls durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Calcium und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure dargestellt. Man erhält es so in sehr schönen, zu breiten, flechtenartigen Gebilden verwachsenen, Nadeln.

Wasserbestimmung.

0,2935 Gramm des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° C. 0,0105 Grm. Wasser.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2Ca$	496		
H^2O	18	3,50 %	3,57 %
	514.		

Calciumbestimmung.

0,283 Grm. des wasserfreien Salzes gaben beim Zersetzen mit Schwefelsäure und nachherigen Glühen im Tiegel 0,0775 Grm. schwefelsaures Calcium.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2$	456		
Ca	40	8,06 %	8,05 %
	496.		

Löslichkeit in Wasser.

2,9912 Grm. einer bei 15° C. gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Verdunsten über Schwefelsäure 0,0185 Grm. krystallisirtes Salz.

1 Theil des krystallisirten Salzes erfordert daher 161,5 Theile Wasser von 15° C. zur Lösung. In heissem Wasser ist das Calciumsalz leichter löslich und scheidet sich aus der siedend gesättigten Lösung beim Erkalten in zarten, zu Büscheln vereinigten, Nadeln aus.

Parabromhydrozimmtsaures Magnesium.

$(C^6H^4PrCH^2CH^2COO)^2Mg + 5\,^1/_2H^2O.$

Das Magnesiumsalz wurde dargestellt durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Magnesium, Filtriren der erkalteten Lösung und Verdunsten über Schwefelsäure. Es

krystallisirt so in glänzenden Prismen, die mitunter sehr ansehnliche Grösse erreichen.

Wasserbestimmung.

0,494 Grm. des lufttrockenen Salzes verloren bei 100° C. 0,086 Grm. Wasser.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2Mg$	480		
$5\,^1/_2H^2O$	99	17,09 %	17,41 %
	579.		

Magnesiumbestimmung.

0,408 Grm. des wasserfreien Salzes gaben 0,0963 pyrophosphorsaures Magnesium, entsprechend 0,0208 Gramm Magnesium.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2$	456		
Mg	24	5,00 %	5,09 %
	480.		

Löslichkeit in Wasser.

3,217 Grm. einer bei 15° C. gesättigten Lösung hinterliessen nach dem Verdunsten über Schwefelsäure und Trocknen des Rückstandes bei 100° C. 0,0565 Grm. wasserfreies Salz, entsprechend 0,06815 Grm. des krystallisirten Salzes.

1 Theil des krystallisirten Salzes ist somit in 47,2 Theilen Wasser von 15° C. löslich.

Parabromhydrozimmtsaures Cadmium.

$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2Cd + 2H^2O$.

Das schwer lösliche Cadmiumsalz wurde dargestellt durch Vermischen des gelösten Ammoniumsalzes mit einer

Lösung von schwefelsaurem Cadmium und Umkrystallisiren des ausgeschiedenen Salzes aus verdünntem Weingeist.

Das Salz krystallisirt in kleinen glänzenden Blättchen, ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und auch in heissem Wasser nur wenig löslicher, so dass es aus Wasser nicht gut krystallisirt erhalten werden kann. Leichter löslich ist es in heissem verdünntem Weingeist, aus dem es sich beim Erkalten in der angegebenen Form abscheidet.

Wasserbestimmung.

0,385 Gramm des lufttrockenen Salzes verloren beim Erhitzen auf 120° C. 0,023 Grm. Wasser.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2Cd$	568		
$2H^2O$	36	5,96 %	5,97 %
	604.		

Cadmiumbestimmung.

0,262 Grm. des wasserfreien Salzes gaben beim Zersetzen mit kohlensaurem Natrium und Glühen des erhaltenen kohlensauren Cadmium 0,0805 Grm. Cadmiumoxyd.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCH^2CH^2COO)^2$	456		
Cd	112	19,72 %	19,46 %
	568.		

Parabromhydrozimmtsaures Ammonium.

$C^6H^4BrCH^2CH^2COO\,H^4 + {}^1/_2H^2O$.

Das Ammoniumsalz wurde dargestellt durch Lösen der Säure in verdünntem Ammon und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure.

Das Salz krystallisirt so in sehr schön ausgebildeten

Prismen, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa der gleichen Menge Wasser lösen. Das Salz ist ziemlich leicht zersetzlich; beim längeren Liegen in trockener Luft verliert es schliesslich alles Wasser und Ammon. Weit rascher noch tritt diese Zersetzung beim Liegen über Schwefelsäure ein. Es gelingt deshalb nur bei einiger Vorsicht, das Salz ganz lufttrocken und zugleich unzersetzt zu erhalten.

Die Analyse des, durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier getrockneten Salzes ergab die folgenden Zahlen:

1) 0,3622 Gramm gaben nach Carius' Methode 0,265 Grm. Bromsilber, entsprechend 31,13 %.

2) 0,2655 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und vorgelegtem metallischem Kupfer 0,410 Grm. Kohlensäure, entsprechend 42,11 % C und 0,1335 Grm. Wasser, entsprechend 5,58 % H.

3) 0,5412 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,034 Grm. Ammoniak, entsprechend 5,17 % N.

		berechnet	gefunden		
			I.	II.	III.
C^9	108	42,35	—	42.11 %	—
H^{13}	13	5,10	—	5,58 %	—
Br	80	31,37	31,13 %	—	—
N	14	5,49	—	—	5,17 %
$O2^1/_2$	40	15,69	—	—	—
	255.				

Das Kalium- sowohl wie auch das Natriumsalz der Säure konnten nicht in ausgebildeten Krystallen erhalten werden. Die Lösungen beider Salze werden beim langsamen Verdunsten dickflüssig, dann zähe und erstarren schliesslich zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Diese ist anfangs durchscheinend, indem wahrscheinlich anfangs wasserhaltige Krystalle sich bilden, sehr bald aber, selbst in feuchter Luft wird die Masse undurchsichtig, porzellan-

artig, und es ist dann von einer Krystallbildung nichts mehr wahrzunehmen. Auch in Alcohol, selbst in Aether sind beide Salze so leicht löslich, dass sie aus diesen Lösungen nicht in ausgebildeten Krystallen erhalten werden können. Eine Untersuchung der trockenen Salzmasse wurde als nutzlos unterlassen.

Parabromhydrozimmtsaurer Aethyläther.

$C^6H^4BrCH^2CH^2COOCH^2CH^3$.

Eine alcoholische Lösung der reinen Säure wurde mit trockenem Salzsäure-Gas gesättigt. Nach mehrstündigem Stehen wurde der gebildete Aether durch Wasser abgeschieden, zuerst mit einigen Tropfen verdünnter Sodalösung, dann wiederholt mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über Chlorcalcium mit eingesenktem Thermometer destillirt. Der Siedepunkt lag zwischen 283 und 285° C.

Der reine Aether stellt eine farblose, ölartige Flüssigkeit von angenehm fruchtartigem Geruche dar; er zeigte bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,342.

Die Elementar-Analyse des Aethers ergab folgende Zahlen:

1) 0,2067 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,3905 Grm. Kohlensäure, entsprechend 51,52 % Kohlenstoff und 0,1105 Grm. Wasser, entsprechend 5,40 % Wasserstoff.

2) 0,2155 Gramm gaben beim Glühen mit Aetzkalk, Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Silberlösung 0,1565 Grm. Bromsilber, entsprechend 30,90 % Brom.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C^{11}	132	51,36	51,52 %	—
H^{13}	13	5,06	5,40 %	—
Br	80	31,13	—	30,90 %
O^2	32	12,45	—	—
	257.			

Oxydation der Parabromhydrozimmtsäure.

Die Aufschliessung der Doppelbindung in der Seitenkette der Zimmtsäure durch Wasserstoff tritt mit solcher Leichtigkeit ein, dass es von vornherein nicht sehr wahrscheinlich erscheinen musste, diese Doppelbindung durch Beseitigung dieser beiden Wasserstoffatome durch vorsichtiges Oxydiren wieder herzustellen. Trotzdem schien es mir doch von Interesse, wenigstens den Versuch zu machen, durch milde Oxydation von der Bromhydrozimmtsäure zu der Bromzimmtsäure zu gelangen. Zu dem Ende wurde die Säure mit der zur Oxydation von zwei Atomen Wasserstoff berechneten Menge chromsaurem Kalium und Schwefelsäure, unter Zusatz von vielem Wasser — auf 5 Gramm der Säure wurden 300 Cc. Wasser angewandt — am Rückflusskühler gekocht.

Als nach mehrtägigem Kochen keine Veränderung wahrzunehmen war, wurden ca. 50 Cc. abdestillirt und dann wieder am Rückflusskühler gekocht. Dieses wiederholte Abdestilliren kleiner Mengen von Flüssigkeit, wenn nach mehrtägigem Kochen keine Einwirkung stattfand, wurde so oft wiederholt, bis noch etwa 50 Cc. Flüssigkeit im Kolben zurückgeblieben waren. Jetzt trat Oxydation ein. Nach vollständiger Reduction der Chromsäure fand sich aber der grösste Theil der Bromhydrozimmtsäure noch

unangegriffen. Die Oxydation musste daher gleich weiter bis zur Brombenzoesäure gegangen sein und der Versuch konnte als gescheitert betrachtet werden.

Es wurde nun Bromhydrozimmtsäure mit der 8fachen Menge Wasser übergossen, die nöthige Menge chromsaures Kalium und Schwefelsäure zugefügt und sodann am Rückflusskühler gekocht, bis keine Einwirkung mehr stattfand.

Die abgeschiedene Brombenzoesäure wurde abfiltrirt, zuerst aus Wasser dann aus Aether umkrystallisirt. Sie krystallisirte aus Aether in feinen, gut ausgebildeten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 251° C. lag. Es war somit Parabrombenzoesäure erhalten.

Zur näheren Bestätigung, dass wirklich Parabrombenzoesäure vorlag, wurde eine Elementar-Analyse ausgeführt und das Baryumsalz dargestellt.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

1) 0,2547 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Säure gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer 0,3947 Grm. Kohlensäure, entsprechend 42,26 % Kohlenstoff und 0,0737 Grm. Wasser, entsprechend 3,21 % Wasserstoff.

2) 0,1208 Grm. gaben beim Glühen mit Aetzkalk 0,1123 Grm. Bromsilber, entsprechend 39,56 % Brom.

		berechnet	gefunden	
			I.	II.
C^7	84	41,79	42,26 %	—
H^5	5	2,49	3,21 %	—
Br	80	39,80	—	39,56 %
O^2	32	15,92	—	—
	201.			

Parabrombenzoesaures Baryum.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryum und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure dargestellt. Es zeigte die von Hübner, Ohly und Philipp, Ann. d. Ch. 143 p. 248, beschriebenen Eigenschaften und Zusammensetzung.

0,201 Grm. des über Schwefelsäure getrockneten Salzes zeigten beim Erhitzen auf 150° C. keinen Verlust und gaben bei der Zersetzung mit Schwefelsäure und nachherigem Erhitzen im Tiegel 0,087 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 25,44 % Baryum.

		berechnet	gefunden
$(C^6H^4BrCOO)^2$	400		
Ba	137	25,51 %	25,44 %
	537.		

Um die Parabromhydrozimmtsäure noch näher zu characterisiren, versuchte ich dieselbe zu nitriren. Dieses ist mir aber nicht gelungen. Wandte ich wenig Salpetersäure an, oder liess ich auf die in Eisessig gelöste Säure grössere Mengen von Salpetersäure einwirken, so erfolgte weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur Veränderung und die Bromhydrozimmtsäure krystallisirte stets unverändert wieder aus.

Wurde dagegen die Säure in grössere Mengen Salpetersäure eingetragen, so fand unter ziemlich starker Erwärmung lebhafte Einwirkung statt, die aber augenscheinlich von einer Oxydation begleitet war, oder wahrscheinlich nur auf einer Oxydation beruhte. Ich erhielt stets ein ölartiges Product, das in Wasser wenig mit hellgelber Farbe löslich war, bei Gegenwart von Basen sich in Wasser grösstentheils mit intensiv gelb-brauner Farbe löste, aus dem ich aber bislang in keiner Weise ein einheitliches Product abscheiden konnte.

Durch das Verhalten der Hydrozimmtsäure gegen Brom scheint mir die oben ausgesprochene Ansicht bestätigt zu werden, dass die Natur der Seitenkette auf die Stellung der, bei Substitutionen in den Benzolkern eintretenden, negativen Elemente von wesentlichem Einfluss ist.

Da bei der Einwirkung von Brom die Benzoesäure nur Metaverbindung, die Alphatoluylsäure Meta- und Paraverbindung und die Hydrozimmtsäure nur Paraverbindung giebt, so liegt die Vermuthung nahe, dass durch die Verlängerung negativer Seitenketten die Neigung zur Bildung von Paraverbindungen bedeutend erhöht wird.